

L1 ANSWER 5 OF 7, WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN

Full
Text

PI EP 739743 A1 19961030 (199648)* EN 51 B41J002-21
 R: CH DE FR GB IT LI NL SE
JP 09029950 A 19970204 (199715) 6 B41J002-01
JP 09207424 A 19970812 (199742) 31 B41M005-00 <-
US 6084619 A 20000704 (200036) B41J002-17
US 6286953 B1 20010911 (200154) G01D011-00
JP 3206797 B2 20010910 (200155) 31 B41M005-00
EP 739743 B1 20020206 (200211) EN B41J002-21
 R: CH DE FR GB IT LI NL SE
DE 69619014 E 20020321 (200227) B41J002-21

TI Ink jet recording method - comprises depositing reaction soln. of
 polyvalent metal salt, and an ink compsn. of pigment and resin emulsion
 onto recording medium.

PA (SHIH) SEIKO EPSON CORP

AN 1996-478561 [48] WPINDEX

AB EP 739743 A UPAB: 19970307

An ink jet recording method comprises depositing a reaction soln. contg.
 a polyvalent metal salt, and an ink compsn. contg, a pigment and a resin
 emulsion onto a recording medium. Also claimed are the following: (1) a
 method in which the reaction soln. contains a polyallylamine or a deriv.,
 and the ink compsn. contains a colourant and a resin emulsion; (2) a
 method in which the reaction soln. contains a polyvalent metal salt, and
 the ink compsn. contains a colourant and an alginic acid deriv.; (3) a
 method in which the reaction soln. contains a polyvalent metal salt and a
 polyol having a vapour pressure of not more than 0.01 mmHg at 20 deg. C;
 the content of the polyol being such that the wt. ratio of the polyol to
 metal salt is one or more, and the ink compsn. is as in (1); (4) a method
 in which the reaction soln. contains a polyvalent metal salt and has a
 surface tension of not more than 35 mN/m, and the ink compsn. contains a
 colourant and has a surface tension of not more than 40-55 mN/m; (5) a
 method in which the reaction soln. contains a polyvalent metal salt, and
 the ink soln. contains a colourant, water, and an emulsion of a
 thermoplastic resin; the recording medium being heated to the softening
 temp. of the resin or higher temp.; (6) a printed medium; (7) a reaction
 soln. contg. a polyvalent metal salt and a polyol as in (3); (8) an ink
 jet recording apparatus; (9) an apparatus in which the reaction soln. and
 ink compsn. are accommodated in such amts. that the ink compsn. is used
 up earlier than the reaction soln.; and (10) an ink tank for mounting in
 a recording apparatus.

USE - A good image is achieved, colour bleeding can be prevented,
 feathering of an ink and uneven printing are prevented, dots can be
 formed having high circularity, and a high print density can be achieved.

The reaction soln. is stable and is less likely to create pptes. which cause clogging of nozzles. Curling of recording paper can be prevented. A printed image having a high OD value and excellent rubbing resistance is provided.

Dwg.0/6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-207424

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

| (51) Int.Cl. ⁹ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|---------|
| B 4 1 M 5/00 | | | B 4 1 M 5/00 | A |
| | | | | E |
| B 4 1 J 2/01 | | | C 0 9 D 11/00 | P S Z |
| C 0 9 D 11/00 | P S Z | | B 4 1 J 3/04 | 1 0 1 Z |

審査請求 未請求 請求項の数32 F D (全 31 頁)

| | | | |
|--------------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平8-124027 | (71) 出願人 | 000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 |
| (22) 出願日 | 平成8年(1996)4月22日 | (72) 発明者 | 竹本 清彦 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平7-97241 | (72) 発明者 | 渡辺 和昭 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 |
| (32) 優先日 | 平7(1995)4月21日 | (72) 発明者 | 佐野 ゆかり 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | (74) 代理人 | 弁理士 佐藤 一雄 (外2名) |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平7-97242 | | |
| (32) 優先日 | 平7(1995)4月21日 | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平7-97243 | | |
| (32) 優先日 | 平7(1995)4月21日 | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

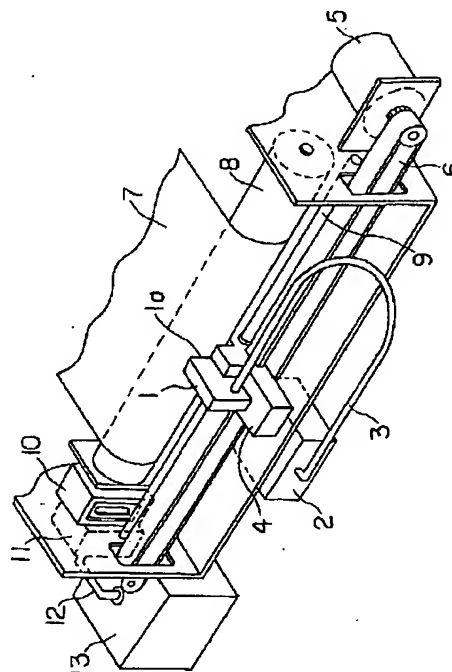
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 記録媒体に、反応液とインク組成物とを用いて、印字を行うインクジェット記録方法において、良好な画像が得られる方法の提供。

【解決手段】 多価金属塩を含んでなる反応液を記録媒体に付着させた後、顔料と樹脂エマルジョンとを含んでなるインク組成物を前記記録媒体に付着させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であつて、

前記反応液が多価金属塩を含んでなり、

前記インク組成物が顔料と樹脂エマルジョンとを含んでなるものである、インクジェット記録方法。

【請求項2】記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であつて、

前記反応液がポリア릴アミンまたはその誘導体を含んでなり、

前記インク組成物が着色剤と樹脂エマルジョンとを含んでなるものである、インクジェット記録方法。

【請求項3】記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であつて、

前記反応液が多価金属塩を含んでなり、

前記インク組成物が着色剤とアルギン酸誘導体とを含んでなるものである、インクジェット記録方法。

【請求項4】前記アルギン酸誘導体がアルギン酸アルカリ金属塩またはアルギン酸アンモニウム塩である、請求項3記載のインクジェット記録方法。

【請求項5】前記インク組成物がアルギン酸誘導体を0.01～1重量%含んでなるものである、請求項3または4記載のインクジェット記録方法。

【請求項6】前記インク組成物が樹脂エマルジョンを更に含んでなるものである、請求項3～5のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項7】記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であつて、

前記反応液が多価金属塩と20℃における蒸気圧が0.01mmHg以下であるポリオールとを含んでなり、該ポリオールの添加量が前記多価金属塩に対し重量比で1以上であるものであり、

前記インク組成物が着色剤と樹脂エマルジョンとを含んでなるものである、インクジェット記録方法。

【請求項8】前記ポリオールが、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ブタンジオール、および糖類からなる群から選択されるものである、請求項7記載のインクジェット記録方法。

【請求項9】前記反応液が前記ポリオールを10重量%以上含んでなるものである、請求項7または8記載のインクジェット記録方法。

【請求項10】記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であつて、

前記反応液が多価金属塩を含んでなりかつ表面張力35

mN/m以下であるものであり、

前記インク組成物が着色剤を含んでなりかつ表面張力40mN/m以上55mN/m以下であるものである、インクジェット記録方法。

【請求項11】前記反応液が表面張力25mN/m以上35mN/m以下であるものであり、前記インク組成物が表面張力40mN/m以上50mN/m以下であるものである、請求項10記載のインクジェット記録方法。

【請求項12】前記反応液および前記インク組成物の20℃における粘度が1.5mPa・s～10mPa・sである、請求項10または11記載のインクジェット記録方法。

【請求項13】記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であつて、

前記反応液が多価金属塩を含んでなり、

前記インク組成物が着色剤と、水と、そして熱可塑性樹脂である樹脂エマルジョンを含んでなるものであつて、前記インク組成物が付着した記録媒体を、前記熱可塑性樹脂の軟化温度以上に加熱する加熱工程を含んでなる、インクジェット記録方法。

【請求項14】前記記録媒体にインク組成物の液滴を付着させた後、一定の時間において前記加熱工程を実施する、請求項13記載のインクジェット記録方法。

【請求項15】加熱温度が樹脂エマルジョンの膜化温度以上である、請求項13または14記載のインクジェット記録方法。

【請求項16】前記多価金属塩が硝酸塩またはカルボン酸塩である、請求項1～15のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項17】前記カルボン酸塩を構成するカルボン酸イオンが、炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸（このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよい）または炭素数6～10の炭素環式モノカルボン酸から誘導されるものである、請求項16記載のインクジェット記録方法。

【請求項18】前記反応液がトリエチレングリコールモノブチルエーテルおよびグリセリンを更に含んでなるものである、請求項1～17記載のインクジェット記録方法。

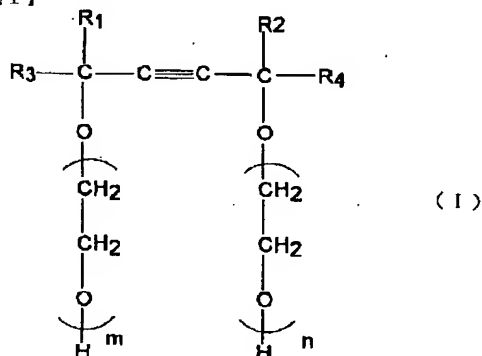
【請求項19】前記インク組成物の着色剤が顔料である、請求項2～18のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項20】前記反応液がイエロー、シアン、またはマゼンダ着色剤を含んでなるカラーインクである、請求項1～19のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項21】前記反応液が浸透剤を含んでなる、請求項1～20のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項22】前記浸透剤が下記式(1)によって表される化合物および／または多価アルコールの低級アルコールエーテルである請求項21に記載のインクジェット記録方法。

【化1】



(式中、 $0 \leq m + n \leq 50$ 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は独立してアルキル基を表す)

【請求項23】反応液を記録媒体に付着させ、その後該記録媒体にインク組成物を印字する、請求項1～22いずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項24】インク組成物を記録媒体に印字し、その後該記録媒体に反応液を付着させる、請求項1～22いずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項25】前記反応液と前記インク組成物をインクジェット記録装置からの射出直前または射出直後に混合して記録媒体に印字する、請求項1～22いずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項26】請求項1～25いずれか一項に記載の方法によって印字された、記録物。

【請求項27】記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法において用いられる反応液であって、多価金属塩と、 20°C における蒸気圧が 0.01 mmHg 以下であるポリオールを含んでなり、該ポリオールの添加量が前記多価金属塩に対し重量比で1以上である、反応液。

【請求項28】上記ポリオールが、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ブタンジオール、および糖類から選ばれてなるものである、請求項27記載の反応液。

【請求項29】前記ポリオールを10wt%以上含有してなる、請求項27または28記載の反応液。

【請求項30】記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法を実施するためのインクジェット記録装置であって、

反応液を記録媒体に付着させる手段と、
インク組成物の液滴を形成し、該液滴を前記記録媒体に付着させるインクジェット記録手段と、
前記インク組成物が付着した前記記録媒体を加熱する加

熱手段とから構成されてなる、インクジェット記録装置。

【請求項31】記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法を実施するためのインクジェット記録装置に装着されるインクタンクであって、

前記反応液と前記インク組成物とを収納し、かつ前記インク組成物および前記反応液の収納量が、前記インク組成物が先に消費し尽くされるものとされた、インクタンク。

【請求項32】インクジェット記録ヘッドと一体化された、請求項31記載のインクタンク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

【0002】発明の分野

本発明は、インクジェット記録方法に関し、詳しくは記録媒体に反応液とインク組成物とを付着させて印字を行うインクジェット記録方法に関する。

【0003】背景技術

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛ばさせ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位な画像を、高速で印刷可能であるという特徴を有する。通常インクジェット記録に使用されるインク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分および目詰まり防止等の目的でグリセリン等の湿潤剤を含有したものが一般的である。

【0004】一方、インクジェット記録方法として、最近新たに、多価金属塩溶液を記録媒体に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料を含むインク組成物を適用する方法が提案されている(例えば、特開平5-202328号公報)。この方法においては、多価金属イオンと染料から不溶性複合体が形成され、この複合体の存在により、耐水性がありかつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている。

【0005】また、少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を含有するカラーインクと、この塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組合せて使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案もなされている(特開平6-106735号公報)。すなわち塩を含んだ第一の液と、インク組成物との二液を印字することで、良好な画像が得られるとするインクジェット記録方法が提案されている。

【0006】また、その他にも二液を印字するインクジェット記録方法が提案されている(例えば、特開平3-240557号公報、特開平3-240558号公報)。

【0007】

【発明の概要】本発明者等は、今般、このような二液を印字するインクジェット記録方法において、特定の反応液と特定のインク組成物を組み合わせることで、良好な印字が実現できるとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。

【0008】従って、本発明は、二液を印字するインクジェット記録方法において、良好な画像が実現できる方法の提供をその目的としている。

【0009】そして、本発明の第一の態様によるインクジェット記録方法は、記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であって、前記反応液が多価金属塩を含んでなり、前記インク組成物が顔料と樹脂エマルジョンとを含んでなるものである。

【0010】本発明の第二の態様によるインクジェット記録方法は、記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であって、前記反応液がポリアリルアミンまたはポリアリルアミン誘導体を含んでなり、前記インク組成物が着色剤と樹脂エマルジョンとを含んでなるものである。

【0011】本発明の第三の態様によるインクジェット記録方法は、記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であって、前記反応液が多価金属塩を含んでなり、前記インク組成物が着色剤とアルギン酸誘導体とを含んでなるものである。

【0012】本発明の第四の態様によるインクジェット記録方法は、記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であって、前記反応液が多価金属塩と20℃における蒸気圧が0.01mmHg以下であるポリオールとを含んでなり、該ポリオールの添加量が前記多価金属塩に対し重量比で1以上であるものであり、前記インク組成物が着色剤と樹脂エマルジョンとを含んでなるものである。

【0013】本発明の第五の態様によるインクジェット記録方法は、記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であって、反応液が多価金属塩を含んでなり、この多価金属塩が硝酸塩またはカルボン酸塩であるものである。

【0014】本発明の第六の態様によるインクジェット記録方法は、記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であって、前記反応液が多価金属塩を含んでなりかつ表面張力35mN/m以下であるものであり、前記インク組成物が着色剤を含んでなりかつ表面張力40mN/m以上55mN/m以下であるものである。

【0015】本発明の第七の態様によるインクジェット記録方法は、記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であつ

て、前記反応液が多価金属塩を含んでなり、前記インク組成物が着色剤と、水と、そして熱可塑性樹脂である樹脂エマルジョンを含んでなるものであつて、前記インク組成物が付着した記録媒体を、前記熱可塑性樹脂の軟化温度以上に加熱する加熱工程を含んでなるものである。

【0016】

【発明の具体的説明】

インクジェット記録方法

本発明によるインクジェット記録方法は、記録媒体に反応液とインク組成物とを印字する工程を含んでなるものである。

【0017】本発明の第一の態様においては、反応液が多価金属塩を含んでなり、インク組成物が顔料と、水と、そして樹脂エマルジョンとを含んでなるものを用いる。

【0018】この方法によれば、記録媒体上において印字のにじみ、印字ムラを抑え、さらに、カラーインクジェット記録方法においてしばしば問題とされている異なる色の境界領域での不均一な色混じり、すなわちカラーブリードを有効に防止できるとの利点も有する。

【0019】本発明の第二の態様においては、反応液がポリアリルアミンまたはその誘導体を含んでなり、インク組成物が着色剤と、水と、そして樹脂エマルジョンとを含んでなるものを用いる。

【0020】この方法によれば、記録媒体上において印字のにじみ、印字ムラを抑え、さらに、カラーブリードを有効に防止できるとの利点も有する。

【0021】本発明の第三の態様においては、反応液が多価金属塩を含んでなり、インク組成物としてアルギン酸誘導体を含んでなるものを用いる。

【0022】この方法によれば、記録媒体上において印字のにじみ、印字ムラを抑え、高い真円度のドットを形成でき、また高い印字濃度を実現できるとの利点を有する。さらに、カラーブリードを有効に防止できるとの利点も有する。

【0023】本発明の第四の態様においては、反応液が多価金属塩を含んでなり、反応液が、さらに20℃での蒸気圧が0.01mmHg以下であるポリオールを多価金属塩に対し重量比で1以上含んでなるものである。

【0024】この反応液は、安定であり、ノズルの目詰まりの原因となる析出物の発生が極めて少ない。従って、安定な印字が行える。さらに、記録紙のカールの発生を有効に防止することができる。

【0025】本発明の第五の態様においては、反応液が多価金属塩を含んでなり、インク組成物が顔料と樹脂エマルジョンとを含んでなるものであり、かつ反応液に含まれる多価金属塩が硝酸イオンまたはカルボン酸イオンと組み合わせて構成された塩であるものである。

【0026】この方法によれば、長期間に亘って反応液およびインク組成物いずれのノズルの目詰まりなしに、

良好な印字を行うことができるのと利点を有する。

【0027】本発明の第六の態様においては、反応液が多価金属塩を含んでなり、反応液の表面張力が 35 mN/m 以下であり、インク組成物の表面張力が 40 mN/m 以上 55 mN/m 以下とされる。

【0028】このインクジェット記録方法によれば、良好な画像が得られる。具体的には、にじみが少ない、印字ムラがない、OD値が高い、耐擦性に優れた印字画像が得られる。また、記録ヘッドの小型化と印字の高速化に関しても好適である。

【0029】好ましい態様によれば、反応液の表面張力が 25 mN/m 以上 35 mN/m 以下であるのが好ましく、またインク組成物の表面張力が 40 mN/m 以上 50 mN/m 以下であるのが好ましい。このようにすることにより、反応液とインク組成物の付着順序にかかわらず、より一定した高品質の印字が得られる。更に別の好ましい態様によれば、反応液およびインク組成物の 20°C における粘度は $1.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ～ $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは $1.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ～ $6\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲である。また、好適には反応液とインク組成物との粘度をほぼ等しいものとする。例えば一方の粘度が他方の粘度の $50\sim200\%$ となるようにする。これによって、反応液およびインク組成物を共にインクジェット記録ヘッドから吐出する場合、記録ヘッド、流路構造、および駆動回路を同一のものとすることができる点で有利である。

【0030】本発明の第七の態様においては、反応液が多価金属塩を含んでなり、インク組成物が熱可塑性樹脂からなる分散相を有する樹脂エマルジョンを含んでなるものであり、かつ印字後の記録媒体を熱可塑性樹脂の軟化温度以上に加熱することを含んでなる。

【0031】この加熱工程は、印字と同時にに行われてもよいが、好ましくは印字の後一定時間が経過した後に行われるのが好ましい。加熱までに一定の時間を置くことによって、樹脂エマルジョンと、多価金属イオンとの相互作用による印字の記録媒体への定着を十分に完結させることが出来るからである。十分な定着が得られた後に、加熱によって印字の膜化を図ることで、さらに良好な印字の耐擦性（例えば、耐ラインマーカ性）が得られる。また、印字後に加熱する態様は、印字と同時に加熱を行う態様と比較して、記録ヘッドと加熱手段とを物理的には離すことが出来ることから、熱による影響が記録ヘッドに及びにくい点で有利である。さらに、印字と同時に加熱を行う態様にあつては、十分な加熱の効果を与える時間を確保するために、印字の速度を落とさざるを得ない場合があつた。しかし、印字後に加熱する態様にあつては、加熱面積を広くできるなど加熱の効果を上げるために採用できる手段の自由度が大きくなる。よって、結果として、印字速度を上げることも可能となるとの利点をも有する。

【0032】印字と加熱工程との間に置かれる時間の長さはその効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、一般的には $0.1\sim60$ 秒程度、好ましくは $1\sim30$ 秒程度である。

【0033】反応液とインク組成物を記録媒体に適用する順序としては、いずれが先であってもよく、すなわち反応液を記録媒体に付着させその後この記録媒体にインク組成物を付着させる方法、インク組成物を印字した後反応液を付着させる方法、さらに反応液とインク組成物をその射出直前または直後に混合する方法のいずれも好適に行うことができる。

【0034】反応液

本発明において用いられる反応液は、基本的に少なくとも多価金属塩またはポリアリルアミンを含んでなる。

【0035】反応液に用いることができる多価金属塩とは、二価以上の多価金属イオンとこれら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶なものである。多価金属イオンの具体例としては、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} などの二価金属イオン Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} などの三価金属イオンがあげられる。陰イオンとしては、 Cl^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 Br^- 、 ClO_3^- および CH_3COO^- などがあげられる。

【0036】とりわけ、 Ca^{2+} または Mg^{2+} より構成される金属塩は、反応液のpH、得られる印刷物の品質という二つの観点から、好適な結果を与える。

【0037】これら多価金属塩の反応液中における濃度は印字品質、目詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは $0.1\sim40$ 重量%程度であり、より好ましくは $5\sim25$ 重量%程度である。

【0038】本発明の第五の好ましい態様においては、反応液に含まれる多価金属塩は、二価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する硝酸イオンまたはカルボン酸イオンとから構成され、水に可溶なものである。

【0039】ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数 $1\sim6$ の飽和脂肪族モノカルボン酸または炭素数 $7\sim11$ の炭素環式モノカルボン酸から誘導されるものである。炭素数 $1\sim6$ の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。

【0040】このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよく、そのようなカルボン酸の好ましい例としては、乳酸が挙げられる。

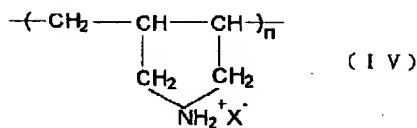
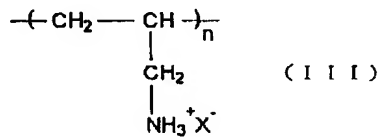
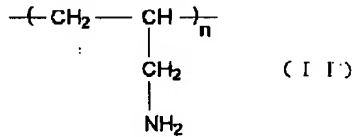
【0041】さらに、炭素数 $6\sim10$ の炭素環式モノカルボン酸の好ましい例としては、安息香酸、ナフトエ酸等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。

【0042】反応液に用いることができるポリアリルア

ミン及びポリアリルアミン誘導体は水に可溶で、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子である。例えば、式(ⅠⅠ)、式(ⅠⅠⅠ)、および式(ⅠⅣ)が挙げられる。

【0043】

【化2】



(式中、X⁻ は塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硝酸イオン、磷酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン等を表す)

これら以外にもアリルアミンとジアリルアミンが共重合したポリマーやジアリルメチルアンモニウムクロライドと二酸化硫黄との共重合体を使用することもできる。

【0044】これらポリアリルアミン及びポリアリルアミン誘導体の含有量は、反応液の0.5～10重量%であることが好ましい。

【0045】本発明の好ましい態様によれば、反応液は、多価金属塩に加えて、ポリオールを含んでなる。ここで、このポリオールは、20℃での蒸気圧が0.01mmHg以下であるものであり、かつその添加量は多価金属塩に対して重量比で1以上、好ましくは1.0～5.0とされる。さらに本発明の好ましい態様によれば、このポリオールの反応液に対する添加量は10重量%以上であるのが好ましく、より好ましくは10～30重量%程度である。

【0046】ポリオールの好ましい具体例としては、多価アルコール、例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ブタンジオールなどが挙げられる。さらに、ポリオールの好ましい具体例としては糖、例えば単糖類、二糖類、オリゴ糖類(三糖類および四糖類を含む)および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシシー

ル、ソルビット、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトリオース、などがあげられる。

【0047】これらポリオールは単独で添加されても、二以上の混合物として添加されてよい。二以上の混合物として添加される場合、その添加量は、合計として多価金属塩に対して重量比で1以上とされる。

【0048】本発明の好ましい態様によれば、反応液は高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなる。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防ぐことによりヘッドの目詰まりを防止する。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、前記ポリオールとも一部重なるが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

【0049】高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、好ましくは0.5～40重量%程度であり、より好ましくは2～20重量%程度である。

【0050】本発明の好ましい態様によれば、反応液は低沸点有機溶剤を含んでなる。低沸点有機溶剤の好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶剤の添加量は0.5～10重量%が好ましく、より好ましくは1.5～6重量%の範囲である。

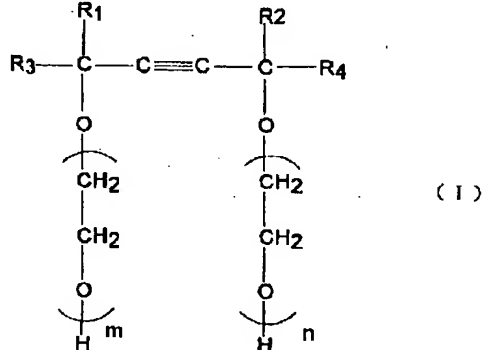
【0051】本発明の好ましい態様によれば、反応液は浸透剤を含んでなる。浸透剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の各種界面活性剤、メタノール、エタノール、iso-プロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコ

ールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルなどがあげられる。

【0052】さらに本発明に用いることができる浸透剤は、下記式(1)で表わされる化合物及び/または多価アルコールの低級アルコールエーテルが、より好ましい。

【0053】

【化3】



(式中、 $0 \leq m+n \leq 50$ 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は独立してアルキル基である)

式1で表される化合物の代表的なものとして具体的にはオルフィンY、サーフィノール82、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485(いずれも製造: Air Products and Chemicals, Inc.)等がある。これらは単独または2種類以上添加しても良い。

【0054】本発明の好ましい態様によれば、反応液はpH調整のためにトリエタノールアミンを含んでなる。トリエタノールアミンが添加される場合、その添加量は、0~2.0重量%程度が好ましい。

【0055】また、この反応液は、後記のインク組成物の項で記載したカラー着色剤を添加して着色され、インク組成物の機能を兼ね備えたものとされてもよい。

【0056】インク組成物

本発明においてインク組成物とは、モノクロ印字を行う場合にはブラックインク組成物を意味し、さらにカラー印字を行う場合にはカラーインク組成物、具体的にはイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物、更に場合によってブラックインク組成物を意味するものとする。

【0057】本発明において用いられるインク組成物は、少なくとも着色剤と水とを含んでなる。

【0058】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョンを含んでなるのが好ましい。ここで、樹脂エマルジョンとは、連続相が水であり、分散相が次のような樹脂成分であるエマルジョンを意味する。分散相の樹脂成分としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹

脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、などがあげられる。

【0059】本発明の好ましい態様によれば、この樹脂は親水性部分と疎水性部分とを併せ持つ重合体であるのが好ましい。また、これらの樹脂成分の粒子径はエマルジョンを形成する限り特に限定されないが、150nm程度以下が好ましく、より好ましくは5~100nm程度である。

【0060】これらの樹脂エマルジョンは、樹脂モノマーを、場合によって界面活性剤とともに水中で分散重合することによって得ることができる。例えば、アクリル系樹脂またはスチレン-アクリル系樹脂のエマルジョンは、(メタ)アクリル酸エステル、または(メタ)アクリル酸エステルおよびスチレンを、界面活性剤とともに水中で分散重合させることによって得ることができる。樹脂成分と界面活性剤との混合の割合は、通常10:1~5:1程度とするのが好ましい。界面活性剤の使用量が前記範囲にあることでより良好なインクの耐水性、浸透性が得られる。界面活性剤は特に限定されないが、好ましい例としてはアニオン性界面活性剤(例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など)、非イオン性界面活性剤(例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど)があげられ、これらを単独または二種以上を混合して用いることができる。また、アセチレングリコール(オレフィンY、ならびにサーフィノール82、104、440、465、および485(いずれもAir Products and Chemicals Inc. 製))を用いることも可能である。

【0061】また、分散相成分としての樹脂と水との割合は、樹脂100重量部に対して水60~400重量部、好ましくは100~200の範囲が適当である。

【0062】また、市販の樹脂エマルジョンを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルE-1002、E-5002(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ペイント株式会社製)、ボンコート4001(アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)ボンコート5454(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)、SAE-1014(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ゼオン株式会社製)、サイビノールSK-200(アクリル系樹脂エマルジョン、サイデン化学株式会社製)、などがあげられる。

【0063】本発明に使用するインクは、樹脂エマルジョンを、その樹脂成分がインクの0.1~40重量%と

なるよう含有するのが好ましく、より好ましくは1~25重量%の範囲である。

【0064】樹脂エマルジョンは、多価金属イオンまたはポリアリルアミンもしくはポリアリルアミンの誘導体との相互作用により、着色成分の浸透を抑制し、さらに記録媒体への定着を促進する効果を有する。また、樹脂エマルジョンの種類によっては記録媒体上で皮膜を形成し、印刷物の耐擦性をも向上させる効果も有する。

【0065】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョン形態の熱可塑性樹脂を含んでなるのが好ましい。ここで、熱可塑性樹脂とは、軟化温度が50℃~250℃、好ましくは60℃~200℃、のものである。ここで、軟化温度という語は、熱可塑性樹脂のガラス転移点、融点、粘性率が10¹¹~10¹²ポアズになる温度、流動点、樹脂エマルジョンの形態にある場合その最低造膜温度(MFT)のうち最も低い温度を意味するものとする。本発明による方法の加熱工程では、記録媒体を熱可塑性樹脂の軟化温度以上の温度で加熱する。

【0066】また、これらの樹脂は、軟化または熔融温度以上に加熱され冷却された際に強固な耐水性、耐擦性のある膜を形成するものが好ましい。

【0067】水不溶性の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリメタアクリル酸エステル、ポリエチルアクリル酸、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、クロロプレン共重合体、フッ素樹脂、フッ化ビニリデン、ポリオレフィン樹脂、セルロース、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタアクリル酸共重合体、ポリスチレン、スチレン-アクリルアミド共重合体、ポリイソブチルアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリアミド、ロジン系樹脂、ポリエチレン、ポリカーボネート、塩化ビニリデン樹脂、セルロース系樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-アクリル共重合体、塩化ビニル樹脂、ポリウレタン、ロジンエステル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0068】低分子量の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレンワックス、モンタンワックス、アルコールワックス、合成酸化ワックス、 α オレフィン-無水マレイン酸共重合体、カルナバワックス等の動植物系ワックス、ラノリン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

【0069】このような樹脂エマルジョンとして、公知の樹脂エマルジョンを用いることも可能であり、例えば特公昭62-1426号、特開平3-56573号、特開平3-79678号、特開平3-160068号、特開平4-18462号などに記載の樹脂エマルジョンをそのまま用いることができる。

【0070】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物はアルギン酸誘導体を含んでなるのが好ましい。アルギン酸誘導体の好ましい例としては、アルギン酸アルカリ金属塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩）アルギン酸有機塩（例えば、トリエタノールアミン塩）、アルギン酸アンモニウム塩、等が挙げられる。

【0071】このアルギン酸誘導体のインク組成物への添加量は、好ましくは0.01~1重量%程度であり、より好ましくは0.05~0.5重量%程度である。

【0072】アルギン酸誘導体の添加により良好な画像が得られる理由は確定できないが、反応液に存在する多価金属塩が、インク組成物中のアルギン酸誘導体と反応し、着色剤の分散状態を変化させ、着色剤の記録媒体への定着が促進されることに起因するものと考えられる。

【0073】本発明において用いられるインク組成物に含まれる着色剤としては、染料、顔料のいずれであってもよいが、インク組成物の不溶化あるいは増粘等の作用によって、インク中の着色成分の浸透を抑制する場合は、水性媒体中に溶解している染料よりも分散している顔料の方が有利である。

【0074】染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など通常インクジェット記録に使用する各種染料を使用することができる。

【0075】顔料としては、特別な制限なしに無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーンズ法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

【0076】本発明の好ましい態様によれば、これらの顔料は、分散剤または界面活性剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインクに添加されるのが好ましい。好ましい分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を使用することができる。なお、この顔料分散液に含まれる分散剤および界面活性剤がインク組成物の分散剤および界面活性剤としても機能するであろうことは当業者に明らかであろう。

【0077】インクへの顔料の添加量は、0.5~25重量%程度が好ましく、より好ましくは2~15重量%程度である。

【0078】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は有機溶媒を含んでなるのが好ましい。この有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その好ましい例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*s*o*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*i*s*o*-ブタノール、*n*-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。

【0079】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明に使用するインク組成物は、さらに高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

【0080】これら湿潤剤の添加量は、インクの0.5~40重量%が好ましく、より好ましくは2~20重量%の範囲である。また、低沸点有機溶剤の添加量はインクの0.5~10重量%が好ましく、より好ましくは1.5~6重量%の範囲である。

【0081】本発明に用いられる、インク組成物は分散剤および界面活性剤を含むことができる。界面活性剤の例としては、前記樹脂エマルジョンの説明で記載した各種の界面活性剤が挙げられる。

【0082】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は糖を含有してなるのが好ましい。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。

【0083】また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{H OCH}_2 (\text{CHOH})_n \text{CH}_2 \text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim 5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。

【0084】これら糖類の含有量は、インクの0.1~40重量%、好ましくは0.5~30重量%の範囲が適当である。

【0085】その他、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加しても良い。

【0086】インクジェット記録装置

本発明によるインクジェット記録方法を実施するインクジェット記録装置について以下、図面を用いて説明する。

【0087】図1のインクジェット記録装置は、インク組成物および反応液をタンクに収納し、インク組成物および反応液がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が区切られてなり、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋と、反応液の部屋とが設けられてなる。

【0088】記録ヘッド1は、キャリッジ4に沿って、モータ5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。このキャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行う。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

【0089】記録ヘッド1のノズル面の拡大図を図2に示す。1bで示される部分が反応液のノズル面であって、反応液が吐出されるノズル21が縦方向に設けられてなる。一方、1cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

【0090】さらにこの図2に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図3を用いて説明する。記録ヘッド1は矢印A方向に移動する。その移動の間に、ノズル面1bより反応液が吐出され、記録媒体7上に帯状の反応液付着領域31を形成する。次に記録媒体7が紙送り方向矢印Bに所定量移送される。その間記録ヘッド1は図中で矢印Aと逆方向に移動し、記録媒体7の左端の位置に戻る。そして、既に反応液が付着している反応液付着領域にインク組成物を印字し、印字領域32を形成する。

【0091】また、図4に記載のように記録ヘッド1において、ノズルを全て横方向に並べて構成することも可能である。図中で、41aおよび41bは反応液の吐出ノズルであり、ノズル42、43、44、45からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。このような態様の記録ヘッドにおいては、記録ヘッド1がキャリッジ上を往復する往路、復路いずれにおいても印字が可能である点で、図2に示される記録ヘッドを用いた場合よりも速い速度での印字が期待できる。

【0092】さらに反応液とインク組成物の表面張力を好ましくは前記のように調節することにより、これらの付着順序にかかわらず、高品質の印字がより一定して得られる。この場合反応液の吐出ノズルを1つとすることもでき（例えば図中で41bのノズルを省くことができる）、さらなるヘッドの小型化と印字の高速化が達成できる。

【0093】さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行われるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

【0094】このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図5に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図5の態様において、記録ヘッド1aおよび1bは、インクタンク2aおよび2bと一体化されてなる。記録ヘッド1aまたは1bをそれぞれインク組成物および反応液を吐出するものとする。印字方法は基本的に図1の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド1aとインクタンク2aおよび記録ヘッド1aおよびインクタンク2bは、キャリッジ4上をとともに移動する。

【0095】さらに、印字がなされた記録媒体を加熱するヒータが設けられてなる、インクジェット記録装置の好ましい例を図6に示す。図6は、ヒータ14を設けた点以外は図1に示したものと同様なものである。このヒータ14は、記録媒体に接触してそれを加熱するものであっても、赤外線などを照射または熱風を吹き付けるなど記録媒体に接触せずに加熱するものであってもよい。

【0096】反応液の記録媒体への付着に関しては、インク組成物を付着させる場所にのみ選択的に反応液を付着させるという方法と、紙面全体に反応液を付着させる方法のいずれの態様であってよい。前者が反応液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、反応液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液およびインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和され

るが、紙面全体に大量の反応液を付着させることとなり、乾燥の際、紙がカールしやすい。従って、いずれの方法を採用するかは、インク組成物と反応液との組み合わせを考慮して決定されてよい。前者の方法を採用する場合、反応液の付着は、インクジェット記録方法によることが可能である。

【0097】また、本発明の好ましい態様によれば、インクジェット記録装置は、さらに反応液とインク組成物とを収納し、かつインク組成物および反応液の量が、インク組成物が先に消費し尽くされるものとされたものが好ましい。

【0098】また、別の好ましい態様によれば、インクジェット記録装置に用いられるインクタンクが提供される。このインクタンクは、好適には取り替え可能なカートリッジ式であってもよく、さらに好適には記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。いずれの態様によっても、反応液とインク組成物とを収納し、かつインク組成物および反応液の量がインク組成物が先に消費し尽くされるものとされたものとするのが好ましい。

【0099】なお、この態様とは逆に、反応液がインク組成物よりも先に消費し尽くされるようなものとされると、反応液は透明であることが一般的であるので、消費し尽された時点を知ることが難しくなる。すなわち、反応液が消費し尽くされたことを、印字を観察し、その印字品質が劣化していることで初めて知ることとなり、印字品質の観察を常に使用者に課することとなる。

【0100】一方、この態様によるインクジェット記録装置にあつては、インク組成物はそれ自体有色であることから、その消尽を容易に知ることができる。さらに、インク組成物が消費し尽くされる前に反応液がなくなることがないので、安定して二液を印字するインクジェット記録方法を行うことが可能となる。一方、インク組成物および反応液を収納するタンク部分にセンサー手段などを設けその消費を観察することも考えられるが、この態様にあつてはそのような複雑な機構を極めて簡便な仕組みで代替できる点でも価値のあるものといえる。

【0101】なお、この態様において、複数のインク組成物を用いた場合に、「反応液よりもインク組成物の方が先に消費し尽くされる」とは、いずれか一つのインク組成物が消費し尽くされた時点で依然として反応液が残っている限り、複数のインク組成物の全てが消費し尽くされた時においても反応液が残っていなければならないことを必ずしも意味する物ではないが、複数のインク組成物の全てが消費し尽くされた場合においても反応液が残っているようなものとされるのが好ましい。

【0102】

【実施例】以下本発明を以下の実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0103】実施例A

ブラックインクA-1

| | |
|---|--------|
| カーボンブラックMA7 (三菱化成株式会社製) | 5重量% |
| スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) | 1重量% |
| ボンコート4001 (アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分50%、MFT=5℃、大日本インキ株式会社製) | 50重量% |
| スクロース | 0.7重量% |
| マルチトール | 6.3重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| 2-ピロリドン | 2重量% |
| エタノール | 4重量% |
| 純水 | (残量) |

【0104】カーボンブラックと分散剤とを混合し、サンドミル（安川製作所製）中で、ガラスビーズ（直径1.7mm、混合物の1.5倍量（重量））とともに2時間分散させた。その後ガラスビーズを取り除き、他の

添加物を加え常温で20分間攪拌した。5μmのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

【0105】ブラックインクA-2

| | |
|--|---------|
| カーボンブラックRaven1080 (コロンビヤ・カーボン株式会社製) | 5重量% |
| スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) | 1重量% |
| マイクロジェルE-5002 (スチレン-アクリル系エマルジョン、樹脂成分29.2%、MFT=約80℃、日本ペイント株式会社製) | 0.35重量% |
| スクロース | 0.7重量% |
| マルチトール | 6.3重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| 2-ピロリドン | 2重量% |
| エタノール | 4重量% |
| 純水 | (残量) |

【0106】ブラックインクA-3

| | |
|------------------------------|--------|
| カーボンブラックRaven1080 | 5重量% |
| スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) | 1重量% |
| マイクロジェルE-5002 (樹脂成分29.2%) | 3.5重量% |
| スクロース | 0.7重量% |
| マルチトール | 6.3重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| 2-ピロリドン | 2重量% |
| エタノール | 4重量% |
| 純水 | (残量) |

【0107】ブラックインクA-4

| | |
|--------------------|------|
| C. I. フードブラック | 2重量% |
| ボンコート4001（樹脂成分50%） | 6重量% |
| 2-ピロリドン | 5重量% |

21

22

【0108】

純水

(残量)

ブラックインクA-5

C. I. フードブラック

2重量%

2-ピロリドン

5重量%

純水

(残量)

【0109】

ブラックインクA-6

カーボンブラック Raven 1080

5重量%

スチレン-アクリル酸共重合体

1重量%

(分散剤)

スクロース

0.7重量%

マルチトール

6.3重量%

グリセリン

10重量%

2-ピロリドン

2重量%

エタノール

4重量%

純水

(残量)

【0110】

カラーインクA-1

染料

シアンインク

C. I. ダイレクトブルー86

3重量%

マゼンタインク

C. I. ダイレクトレッド9

3重量%

イエローインク

C. I. アシッドイエロー23

3重量%

液媒体

ボンコート4001 (樹脂成分50%)

2重量%

ジエチレングリコール

10重量%

サーフィノール82

3重量%

サーフィノールTG

0.5重量%

純水

(残量)

【0111】

カラーインクA-2

顔料

シアンインク

顔料KETBLUEX-1

2重量%

(大日本インキ化学工業株式会社製)

マゼンタインク

顔料KETRED309

2重量%

イエローインク

顔料KETYELLOW403

2重量%

(大日本インキ化学工業株式会社製)

液媒体

スチレン-アクリル酸共重合体

0.4重量%

(分散剤)

ボンコート4001 (樹脂成分50%)

2重量%

スクロース

0.7重量%

マルチトール

6.3重量%

グリセリン

10重量%

23

2-ピロリドン
エタノール
純水

【0112】

反応液A-1

酢酸マグネシウム・四水和物
ジエチレングリコール
純水

【0113】

反応液A-2

塩化カルシウム・無水物
ジエチレングリコール
純水

【0114】

反応液A-3

染料

シアンインク
C. I. ダイレクトブルー86
マゼンタインク
C. I. ダイレクトレッド9
イエローインク
C. I. アシッドイエロー23
液媒体
塩化カルシウム・無水物
グリセリン
純水

【0115】以上示したインク組成物、反応液を組み合わせ、インクジェットプリンタで実際に印刷を行って印字品質等を評価した。

【0116】印字評価試験

評価A-1：印字品質（にじみ）

インクジェットプリンタMJ-700V2C（セイコーエプソン株式会社製）で、以下の各紙に印刷を行った。印刷は、まず反応液を100% dutyで印刷した後、ブラックインクで文字を印刷した。印刷は、360dpi（ドット/インチ）の密度で0.05~0.07μg/ドットの吐出量で行った。乾燥後、文字におけるにじみの発生の有無を調べた。

- ①Xerox P紙（ゼロックス株式会社製）
 - ②Ricopy 6200紙（リコー株式会社製）
 - ③Xerox 4024紙（ゼロックス株式会社製）
 - ④Neenah Bond紙（キンバリークラーク社製）
 - ⑤Xerox R紙（ゼロックス株式会社製・再生紙）
 - ⑥やまゆり紙（本州製紙株式会社製・再生紙）
- その結果は、表に示される通りである。表中、
○：にじみがなく鮮明な印刷の場合、
△：ひげ状のにじみが発生した場合、
×：文字の輪郭がはっきりしないほどにじみが発生した場合。

24

2重量%
4重量%
(残量)

0.5重量%
10重量%
(残量)

10重量%
10重量%
(残量)

3重量%

3重量%

3重量%

10重量%

10重量%

(残量)

【0117】評価A-2：印字品質（OD値）

上記印字品質（にじみ）の項で得た印刷物の反射OD値をMachbeth PCMI I（マクベス社製）で測定した。その結果は表に示される通りである。

【0118】評価A-3：印字ムラ

インクジェットプリンタMJ-700V2Cで、以下の各紙に100% dutyで印刷を行った。印刷の方法は印字品質（にじみ）で示した方法と同様である。

- ①Ricopy 6200紙（リコー株式会社製）
 - ②Canon dry紙（キャノン株式会社製）
- Machbeth PCMI Iを用いて、印刷部分の任意の5点のOD値を測定しその平均値を求めた。この手順を5回繰り返し、5つの平均値の最大値と最小値を求めた。この差が0.4未満であると実用上問題なく、さらには0.3未満が好ましい。その結果は、表に示される通りである。表中、
○：OD値の差が0.3未満、
△：OD値の差が0.3以上0.4未満、
×：OD値の差が0.4以上。

【0119】評価A-4：耐擦性

インクジェットプリンタMJ-700V2CでXerox P紙（ゼロックス株式会社製）に印刷し、印刷物を24時間自然乾燥させた。その印刷物を25℃、50% RHの環境で指でこすり、印刷の汚れの発生の有無を目

視で観察した。その結果は、表に示される通りである。

表中、

○：印刷の汚れが観察されない場合、

△：印刷の汚れが若干発生するが、文字の判別は可能な場合、

×：印刷の汚れで文字の判別ができない場合。

【0120】評価A-5：カラーブリード

インクジェットプリンタMJ-700V2Cで、以下の各紙に100% dutyで反応液を記録媒体に付着させた後、100% dutyでカラーインク（シアン、マゼンタ、イエロー）とブラックインク（文字）とを同時に印刷し、文字の境界部分での不均一な色の混じりの有無を調べた。なお、実施例A-7では反応液がカラーインクであるため、100% dutyで反応液とブラックインク（文字）とを同時印刷した。

①Xerox P紙（ゼロックス株式会社製）

②Ricopy 6200紙（リコー株式会社製）

③Xerox 4024紙（ゼロックス株式会社製）

④Neenah Bond紙（キンバリークラーク社製）

⑤Xerox R紙（ゼロックス株式会社製・再生紙）

⑥やまゆり紙（本州製紙株式会社製・再生紙）

その結果は表に示される通りである。表中、

○：色の混じりがなく境界が鮮明な場合、

△：ひげ状に色の混じりが発生した場合、

×：文字の輪郭がはっきりしないほど色が混じった場合。

【0121】

【表1】

| | ブラック インク | カラー インク | 反応液 | 評価1 にじみ | 評価2 OD値 | 評価3 印刷ムラ | 評価4 耐擦性 | 評価5 カラー |
|--------|-------------|------------|-----|------------|------------|-------------|------------|------------|
| 実施例A-1 | A-1 | - | A-1 | ○ | 1.40 | ○ | ○ | - |
| A-2 | A-2 | - | A-2 | △ | 1.38 | ○ | ○ | - |
| A-3 | A-3 | - | A-2 | ○ | 1.42 | ○ | ○ | - |
| A-4 | A-4 | - | A-2 | △ | 1.33 | ○ | ○ | - |
| A-5 | A-1 | A-1 | A-2 | ○ | 1.44 | ○ | ○ | △ |
| A-6 | A-1 | A-2 | A-2 | ○ | 1.44 | ○ | ○ | ○ |
| A-7 | A-1 | - | A-3 | ○ | 1.43 | ○ | ○ | △ |
| 比較例A-1 | A-5 | - | A-2 | × | 1.26 | △ | △ | - |
| A-2 | A-6 | - | A-2 | △ | 1.32 | × | × | - |
| A-3 | A-1 | - | 例外 | × | 1.20 | △ | △ | - |
| A-4 | A-1 | A-2 | - | △ | 1.33 | × | ○ | × |

【0122】実施例B

インクの調製は前記ブラックインクA-1と同様に行っ

た。

【0123】

ブラックインクB-1

カーボンブラックRaven1080

5重量%

スチレン-アクリル酸共重合体

1重量%

(分散剤)

マイクロジェルE-5002

3.5重量%

(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分29.2%、MFT=約

80℃、日本ペイント株式会社製)

スクロース

0.7重量%

マルチトール

6.3重量%

グリセリン

10重量%

2-ピロリドン

2重量%

エタノール

4重量%

純水

(残量)

【0124】

ブラックインクB-2

C. I. フードブラック

2重量%

ボンコート4001

6重量%

27

28

(アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分50%、MFT=5℃、大日本インキ株式会社製)

| | |
|---------|------|
| 2-ピロリドン | 5重量% |
| 純水 | (残量) |

【0125】

ブラックインクB-3

| | |
|-------------------------|--------|
| カーボンブラックRaven1080 | 5重量% |
| スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) | 1重量% |
| スクロース | 0.7重量% |
| マルチトール | 6.3重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| 2-ピロリドン | 2重量% |
| エタノール | 4重量% |
| 純水 | (残量) |

【0126】

カラーインクB-1

顔料

| | |
|-------------------------------------|------|
| シアンインク | |
| 顔料KETBLUEX-1 (大日本インキ化学工業株式会社製) | 2重量% |
| マゼンタインク | |
| 顔料KETRED309 (大日本インキ化学工業株式会社製) | 2重量% |
| イエローインク | |
| 顔料KETYELLOW403 (大日本インキ化学工業株式会社製) | 2重量% |

液媒体

| | |
|-------------------------|--------|
| スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) | 0.4重量% |
| ボンコート4001 (樹脂成分50%) | 2重量% |
| スクロース | 0.7重量% |
| マルチトール | 6.3重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| 2-ピロリドン | 2重量% |
| エタノール | 4重量% |
| 純水 | (残量) |

【0127】

反応液B-1

| | |
|--|--------|
| 酢酸マグネシウム・四水和物 | 2重量% |
| サーフィノール104 (Air Products and Chemicals, Inc. 製) | 0.1重量% |
| ジエチレングリコール | 10重量% |
| 純水 | (残量) |

【0128】

反応液B-2

| | |
|---------------------|-------|
| 塩化カルシウム・無水物 | 2重量% |
| ジエチレングリコールモノブチルエーテル | 20重量% |
| ジエチレングリコール | 10重量% |
| 純水 | (残量) |

【0129】

反応液B-3

| | |
|-------------|-------|
| 塩化カルシウム・無水物 | 5重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| 純水 | (残量) |

【0130】

反応液B-4

染料

| | |
|-------------------|------|
| シアンインク | |
| C. I. ダイレクトブルー 86 | 3重量% |
| マゼンタインク | |
| C. I. ダイレクトレッド 9 | 3重量% |
| イエローインク | |
| C. I. アシッドイエロー 23 | 3重量% |

液媒体

| | |
|----------------------|-------|
| 塩化カルシウム・無水物 | 5重量% |
| トリエチレングリコールモノブチルエーテル | 10重量% |
| サーフィノール 465 | 1重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| 純水 | (残量) |

【0131】以上に示したインク組成物、反応液を組み合わせ、インクジェットプリンタで実際に印刷を行って印字品質等を評価した。

【0132】印字評価試験

評価B-1：印字品質（にじみ）

評価は前記評価A-1と同様に行った。

【0133】評価B-2：印字品質（OD値）

評価は前記評価A-2と同様に行った。

【0134】評価B-3：印字ムラ

評価は前記評価A-3と同様に行った。

ただし評価結果は次のように表わす。

◎：OD値の差が0.2未満、

○：OD値の差が0.2以上0.3未満、

△：OD値の差が0.3以上。

【0135】評価B-4：耐擦性

評価は前記評価A-4と同様に行った。

【0136】評価B-5：カラーブリード

評価は前記評価A-5と同様に行った。

【0137】

30

【表2】

| | ブラック インク | カラー インク | 反応液 | 評価1 にじみ | 評価2 OD値 | 評価3 印刷ムラ | 評価4 耐擦性 | 評価5 カラーブリード |
|--------|-------------|------------|-----|------------|------------|-------------|------------|----------------|
| 実施例B-1 | B-1 | - | B-1 | ○ | 1.42 | ◎ | ○ | - |
| B-2 | B-1 | - | B-2 | ○ | 1.42 | ◎ | ○ | - |
| B-3 | B-1 | - | B-3 | ○ | 1.42 | ○ | ○ | - |
| B-4 | B-2 | - | B-2 | △ | 1.33 | ◎ | ○ | - |
| B-5 | B-1 | B-1 | B-2 | ○ | 1.42 | ◎ | ○ | ○ |
| B-6 | B-1 | - | B-4 | ○ | 1.42 | ◎ | ○ | ○ |
| 比較例B-1 | B-3 | - | B-2 | △ | 1.32 | △ | × | - |
| B-2 | B-1 | B-1 | - | △ | 1.33 | △ | ○ | - |

【0138】実施例C

インクの調製は、前記ブラックインクA-1と同様に行

った。

【0139】

ブラックインクC-1

| | |
|----------------|------|
| カーボンブラックMA7 | 5重量% |
| (三菱化成株式会社製) | |
| スチレン-アクリル酸共重合体 | 1重量% |

(分散剤)

ボンコート4001

50重量%

(アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分50%、MF T=5℃、大日本イン

キ株式会社製)

スクロース

0.7重量%

マルチトール

6.3重量%

グリセリン

10重量%

2-ピロリドン

2重量%

エタノール

4重量%

純水

(残量)

【0140】

ブラックインクC-2

カーボンブラックRaven1080

5重量%

(コロムビヤン・カーボン株式会社製)

スチレン-アクリル酸共重合体

1重量%

(分散剤)

マイクロジェルE-5002

0.35重量%

(スチレン-アクリル系エマルジョン、樹脂成分29.2%、MF T=約80℃、日本ペイント株式会社製)

スクロース

0.7重量%

マルチトール

6.3重量%

グリセリン

10重量%

2-ピロリドン

2重量%

エタノール

4重量%

純水

(残量)

【0141】

ブラックインクC-3

カーボンブラックRaven1080

5重量%

スチレン-アクリル酸共重合体

1重量%

(分散剤)

マイクロジェルE-5002

3.5重量%

スクロース

0.7重量%

マルチトール

6.3重量%

グリセリン

10重量%

2-ピロリドン

2重量%

エタノール

4重量%

純水

(残量)

【0142】

ブラックインクC-4

C. I. フードブラック

2重量%

ボンコート4001

6重量%

2-ピロリドン

5重量%

純水

(残量)

【0143】

ブラックインクC-5

C. I. フードブラック

2重量%

2-ピロリドン

5重量%

純水

(残量)

【0144】

ブラックインクC-6

33

34

| | |
|-------------------------|---------|
| カーボンブラック Raven 1080 | 5 重量% |
| スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) | 1 重量% |
| スクロース | 0.7 重量% |
| マルチトール | 6.3 重量% |
| グリセリン | 10 重量% |
| 2-ピロリドン | 2 重量% |
| エタノール | 4 重量% |
| 純水 | (残量) |

【0145】

10

カラーインクC-1

染料

| | |
|-------------------|-------|
| シアニンインク | |
| C. I. ダイレクトブルー 86 | 3 重量% |
| マゼンタインク | |
| C. I. ダイレクトレッド 9 | 3 重量% |
| イエローインク | |
| C. I. アシッドイエロー 23 | 3 重量% |

液媒体

| | |
|---------------------|---------|
| ボンコート4001 (樹脂成分50%) | 2 重量% |
| ジエチレングリコール | 10 重量% |
| サーフィノール 82 | 3 重量% |
| サーフィノールTG | 0.5 重量% |
| 純水 | (残量) |

【0146】

カラーインクC-2

顔料

| | |
|-------------------|-------|
| シアニンインク | |
| 顔料KETBLUEX-1 | 2 重量% |
| (大日本インキ化学工業株式会社製) | |
| マゼンタインク | |
| 顔料KETRED309 | 2 重量% |
| (大日本インキ化学工業株式会社製) | |
| イエローインク | |
| 顔料KETYELLOW403 | 2 重量% |
| (大日本インキ化学工業株式会社製) | |

液媒体

| | |
|-------------------------|---------|
| スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) | 0.4 重量% |
| ボンコート4001 (樹脂成分50%) | 2 重量% |
| スクロース | 0.7 重量% |
| マルチトール | 6.3 重量% |
| グリセリン | 10 重量% |
| 2-ピロリドン | 2 重量% |
| エタノール | 4 重量% |
| 純水 | (残量) |

【0147】

反応液C-1

| | |
|---|-------|
| ポリアリルアミン PAA-CH ₃ COOH-L (樹脂成分25%、日東紡績社製) | 2 重量% |
|---|-------|

ジェチレングリコール
純水

10重量%
(残量)

【0148】

反応液C-2

ポリアリルアミン PAA-HC1-3L
(樹脂成分50%、日東紡績社製)
ジェチレングリコール
純水

20重量%
10重量%
(残量)

【0149】

反応液C-3

染料

シアンインク

C. I. ダイレクトブルー86

3重量%

マゼンタインク

C. I. ダイレクトレッド9

3重量%

イエローインク

C. I. アシッドイエロー23

3重量%

液媒体

ポリアリルアミン PAA-10C

(樹脂成分10%、日東紡績社製)

30重量%

グリセリン

10重量%

純水

(残量)

【0150】以上に示したインク組成物、反応液を組み
合わせ、インクジェットプリンタで実際に印刷を行って
印字品質等を評価した。

【0151】印字評価試験

評価C-1：印字品質（にじみ）

評価は前記評価A-1と同様に行った。

【0152】評価C-2：印字品質（OD値）

評価は前記評価A-2と同様に行った。

【0153】評価C-3：印字ムラ

評価は前記評価A-3と同様に行った。

【0154】評価C-4：耐擦性

評価は前記評価A-4と同様に行った。

【0155】評価C-5：カラーブリード

評価は前記評価A-5と同様に行った。

【0156】

【表3】

| | ブラック インク | カラー インク | 反応液 | 評価1 にじみ | 評価2 OD値 | 評価3 印刷ムラ | 評価4 耐擦性 | 評価5 カラーブリード |
|--------|-------------|------------|-----|------------|------------|-------------|------------|----------------|
| 実施例C-1 | C-1 | - | C-1 | ○ | 1.46 | ○ | ○ | - |
| C-2 | C-2 | - | C-2 | △ | 1.36 | ○ | ○ | - |
| C-3 | C-3 | - | C-2 | ○ | 1.42 | ○ | ○ | - |
| C-4 | C-4 | - | C-2 | △ | 1.33 | ○ | ○ | - |
| C-5 | C-1 | C-1 | C-2 | ○ | 1.44 | ○ | ○ | △ |
| C-6 | C-1 | C-2 | C-2 | ○ | 1.43 | ○ | ○ | ○ |
| C-7 | C-1 | - | C-3 | ○ | 1.43 | ○ | ○ | △ |
| 比較例C-1 | C-5 | - | C-2 | × | 1.26 | △ | △ | - |
| C-2 | C-6 | - | C-2 | △ | 1.30 | × | × | - |
| C-3 | C-1 | C-2 | - | △ | 1.33 | × | × | × |

【0157】実施例D

インクの調製は前記ブラックインクA-1と同様に行っ

ブラックインクD-1

カーボンブラック MA7

た。

5重量%

(三菱化成(株)製)

スチレン-アクリル酸共重合体 3重量%

・アンモニウム塩

(分子量7,000、樹脂成分38%;分散剤)

グラントール PP-1000 7重量%

(大日本インキ(株)製、スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分45%)

マルチトール 7重量%

グリセリン 10重量%

2-ピロリドン 2重量%

ダックアルギン NSPLL 0.1重量%

(紀文フードケミファ(株)製アルギン酸ナトリウム)

イオン交換水 残量

【0158】

ブラックインクD-2

カーボンブラック Raven1080 5重量%

(コロンビヤン・カーボン社製)

スチレン-アクリル酸共重合体 3重量%

・アンモニウム塩

(分子量7,000、樹脂成分38%;分散剤)

ボンコート5454 5重量%

(大日本インキ(株)製、スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分45%)

スクロース 10重量%

グリセリン 10重量%

アルギン酸ナトリウム 0.2重量%

イオン交換水 残量

【0159】

ブラックインクD-3

カーボンブラック MA100 8重量%

(三菱化成(株)製)

スチレン-アクリル酸共重合体 5重量%

・アンモニウム塩

(分子量7,000、樹脂成分38%;分散剤)

SG-60 8重量%

(株式会社岐阜セラミック製造所製、スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分41%)

スクロース 5重量%

グリセリン 10重量%

ジエチレングリコール 5重量%

アルギン酸ナトリウム 0.05重量%

イオン交換水 残量

【0160】

ブラックインクD-4

カーボンブラック MA7 5重量%

(三菱化成株式会社製)

スチレン-アクリル酸共重合体 3重量%

・アンモニウム塩

(分子量7,000、樹脂成分38%;分散剤)

グラントール PP-1000 7重量%

(大日本インキ株式会社製、スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分45%)

| | |
|---------|-------|
| マルチトール | 7重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| 2-ピロリドン | 2重量% |
| イオン交換水 | 残量 |

【0161】カラーインクD-1

下記の着色剤と液媒体とから、それぞれシアンインク組成物、マゼンタインク組成物、イエローインク組成物を

調製した。なお、これらカラーインク組成物の組み合わせをカラーインクD-1とする。

シアンインク

顔料KETBLUEX-1

(大日本インキ化学工業(株)製) 2重量%

マゼンタインク

顔料KETRED309

(大日本インキ化学工業(株)製) 2重量%

イエローインク

顔料KETYELLOW403

(大日本インキ化学工業(株)製) 2重量%

液媒体

スチレン-アクリル酸共重合体 1.5重量%

・アンモニウム塩

(分子量7,000、樹脂成分38%;分散剤)

グランドール PP-1000 7重量%

(大日本インキ(株)製、スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分45%)

マルチトール 7重量%

グリセリン 10重量%

2-ピロリドン 2重量%

アルギン酸ナトリウム 0.1重量%

イオン交換水 残量

【0162】カラーインクD-2

下記の着色剤と液媒体とから、それぞれシアンインク組成物、マゼンタインク組成物、イエローインク組成物を

調製した。なお、これらカラーインク組成物の組み合わせをカラーインクD-2とする。

シアンインク

銅フタロシアニン 2重量%

マゼンタインク

C.I.Pigment Red 122 3重量%

イエローインク

C.I.Pigment Yellow 17 2重量%

液媒体

スチレン-アクリル酸共重合体 1.5重量%

・アンモニウム塩

(分子量7,000、樹脂成分38%;分散剤)

ボンコート5454 5重量%

(大日本インキ(株)製、スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分45%)

スクロース 10重量%

グリセリン 10重量%

アルギン酸ナトリウム 0.2重量%

イオン交換水

【0163】カラーインクD-3

上記カラーインクD-2のインク組成物からアルギン酸ナトリウムを除いたインク組成物を調製し、それをカラーインクD-3とした。

【0164】

反応液D-1

| | |
|---------------|-------|
| 硝酸マグネシウム・六水和物 | 25重量% |
| トリエチレングリコール | |
| モノブチルエーテル | 5重量% |
| グリセリン | 20重量% |
| イオン交換水 | 残量 |

【0165】

反応液D-2

| | |
|--------------|--------|
| 硝酸カルシウム・四水和物 | 10重量% |
| トリエチレングリコール | |
| モノブチルエーテル | 10重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| トリエチレングリコール | 0.9重量% |
| イオン交換水 | 残量 |

【0166】

反応液D-3

| | |
|---------------|-------|
| 酢酸マグネシウム・四水和物 | 20重量% |
| トリエチレングリコール | |
| モノブチルエーテル | 10重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| イオン交換水 | 残量 |

【0167】

反応液D-4

| | |
|--------------|--------|
| 硝酸カルシウム・四水和物 | 5重量% |
| トリエチレングリコール | |
| モノブチルエーテル | 10重量% |
| グリセリン | 20重量% |
| トリエタノールアミン | 0.9重量% |
| イオン交換水 | 残量 |

【0168】印字評価試験

評価D-1：真円度

インクジェットプリンターMJ-700V2C（セイコーエプソン（株）製）を用いて、Xerox 4024

残量

3R 721（ゼロックス（株）製）およびXerox R（ゼロックス（株）製、再製紙）の2紙に印刷を行った。印刷は反応液を100% dutyで印刷した後、インク組成物によりドットを印刷した。また、反応液を印刷しないでインク組成物によるドットを印刷し、それを比較例とした。

【0169】インク組成物によるドットの真円度を $4\pi S/L^2$ と定義したとき（ここで、Sはドット面積であり、Lはドットの周長である）、真円度を次のように評価した。すなわち、真円度が、

○：両紙において1～0.9の場合

△：いずれかまたは両紙において0.9～0.8の場合

×：いずれかまたは両紙において0.8未満

とした。その結果は、第4表に示される通りであった。

【0170】評価D-2：印刷品質（にじみ）

評価は前記評価A-1と同様に行った。

【0171】評価D-3：カラーブリード評価は前記評価A-5と同様に行った。

【0172】評価D-4：印字品質（OD値）

インクジェットプリンターMJ-700V2Cを用いて上記評価A-2で使用した紙に、100% dutyで反応液を印刷した後、ブラックインクで文字を印刷した。乾燥後、印刷物の反射OD値をMacbeth PCM II（マクベス社製）で測定した。

【0173】

【表4】

| | ブラック インク | カラー インク | 反応液 | 評価1 真円度 | 評価2 にじみ | 評価3 ブリード | 評価4 OD値 |
|--------|-------------|------------|-----|------------|------------|-------------|------------|
| 実施例D-1 | D-1 | D-1 | D-1 | ○ | ○ | ○ | 1.58 |
| D-2 | D-2 | D-1 | D-2 | ○ | ○ | ○ | 1.55 |
| D-3 | D-3 | D-2 | D-3 | ○ | ○ | ○ | 1.54 |
| D-4 | D-1 | D-2 | D-4 | ○ | ○ | ○ | 1.55 |
| D-5 | D-4 | D-3 | D-1 | △ | ○ | ○ | 1.44 |
| 比較例D-1 | D-1 | D-2 | — | △ | ○ | × | 1.35 |

【0174】実施例E

以下の実施例および比較例において用いたグリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ブタンジオールの20℃における蒸気圧は0.01mmHg以下である。

【0175】以下の組成の反応液を、以下の成分を混合し、室温で1時間攪拌を行い、その後、常温で5μmのメンブランフィルターで組成物を吸引ろ過して調製した。

【0176】

反応液E-1

硝酸マグネシウム・六水和物 25重量%
(硝酸マグネシウム 14.5重量%)

トリエチレングリコール

モノブチルエーテル 10重量%

グリセリン 14.5重量%

純水 50.5重量%

湿潤剤/塩=1.00

【0177】

反応液E-2

硝酸カルシウム・四水和物 12重量%
(硝酸カルシウム 8.2重量%)

トリエチレングリコール

モノブチルエーテル 10重量%

ジエチレングリコール 25重量%

純水 53重量%

湿潤剤/塩=3.05

【0178】

反応液E-3

酢酸マグネシウム・四水和物 15重量%
(酢酸マグネシウム 10重量%)

トリエチレングリコール

モノブチルエーテル 8重量%

トリエチレングリコール 10重量%

マルチトール 5重量%

スクロース 2重量%

純水 60重量%

湿潤剤/塩=1.70

【0179】

ブラックインクE-1

カーボンブラックMA7 5重量%

(三菱化成株式会社製)

スチレン-アクリル酸共重合体 1重量%
(分散剤)

ボンコート4001 30重量%

(アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分50%、MFT=5℃、大日本インキ株式会社製)

スクロース 0.7重量%

反応液E-4

酢酸カルシウム・一水和物 8重量%
(酢酸カルシウム 7.1重量%)

トリエチレングリコール

モノブチルエーテル 5重量%

1, 5-ペンタンジオール 15重量%

純水 72重量%

湿潤剤/塩=2.11

【0180】

反応液E-5

酢酸マグネシウム・四水和物 15重量%
(酢酸マグネシウム 10重量%)

トリエチレングリコール

モノブチルエーテル 5重量%

1, 4-ブタンジオール 22重量%

純水 58重量%

湿潤剤/塩=2.2

【0181】

| | |
|---------|--------|
| マルチトール | 6.3重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| 2-ピロリドン | 2重量% |
| エタノール | 4重量% |
| 純水 | 残量 |

インクの調製は前記ブラックインク A-1 と同様に行った。

【0182】評価試験

以上の反応液を次のように評価した。

【0183】評価 E-1：塩の析出

ガラスプレート上に上記反応液を 1 μ l スポットし、常温かつ常湿下に放置し、3 日後および 7 日後における析出の有無を観察した。その結果、全ての例において 3 日後および 7 日後においても析出は観察されなかった。

【0184】評価 E-2：目詰まり特性

インクジェットプリンター MJ-500C（セイコーエプソン株式会社製）のヘッドに上記反応液を充填した後、プリンターを 40℃ の環境に 1 週間放置した。放置後印字を行い、ヘッドの全ノズルが復帰するまでのクリーニング回数を調べた。その結果、すべての例において 3 回以下であった。

【0185】評価 E-3：紙カールの測定

インクジェットプリンター MJ-500C を用いて、上記反応液を下記の各紙（全て A4 サイズ）にベタ印字した。

- ① Xerox P（ゼロックス株式会社製）
- ② Xerox R（ゼロックス株式会社製）
- ③ Xerox 4024（ゼロックス株式会社製）
- ④ やまゆり（本州製紙株式会社製）
- ⑤ Conqueror（Arjo Wiggins 社製）

印字物を、常温かつ常湿下に放置し、放置後 1 時間および 24 時間後の各紙のカール量を以下のように測定した。すなわち、紙の接地面からカールの先端部までの垂直方向の距離を測定し、それを次のように評価した。

◎：0～10mm

ブラックインク F-1

| | |
|--|--------|
| カーボンブラック MA7 （三菱化成株式会社製） | 5重量% |
| スチレン-アクリル酸共重合体 （分散剤） | 1重量% |
| ボンコート 4001 （アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分 50%、MF T=5℃、大日本インキ株式会社製） | 30重量% |
| スクロース | 0.7重量% |
| マルチトール | 6.3重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| 2-ピロリドン | 2重量% |
| エタノール | 4重量% |
| 純水 | 残量 |

【0190】以下の組成の反応液を、以下の成分を混合し、室温で 1 時間攪拌を行い、その後室温で 5 μ m のメ

| |
|--------|
| 6.3重量% |
| 10重量% |
| 2重量% |
| 4重量% |
| 残量 |

◎：10～20mm

その結果は、次の第 5 表に示される通りであった。なお、カール量が 40mm 以上になると記録紙が管状の形態となってしまう。

【0186】

【表 5】

| | 評価 3 紙カール測定 | |
|---------|-------------|--------|
| | 1 時間後 | 24 時間後 |
| 実施例 E-1 | ◎ | ○ |
| E-2 | ◎ | ◎ |
| E-3 | ◎ | ○ |
| E-4 | ◎ | ○ |
| E-5 | ◎ | ◎ |

【0187】評価 E-4：印字にじみ

実施例に示した反応液とブラックインク E-1 とをインクジェットプリンター MJ-500C（セイコーエプソン株式会社製）を用いて印字し、印字にじみの有無を評価した。

【0188】記録紙として評価 E-3 において用いた普通紙 5 紙を用いた。その結果、全ての記録紙において画像を大きく損う印字にじみは観察されなかった。

【0189】実施例 F

インクの調製は前記ブラックインク A-1 と同様に行った。

ンブランフィルターで組成物を吸引ろ過して調製した。

【0191】

反応液F-1

| | |
|---------------|--------|
| 硝酸マグネシウム・六水和物 | 25重量% |
| トリエチレングルコール | |
| モノブチルエーテル | 10重量% |
| グリセリン | 20重量% |
| トリエタノールアミン | 0.9重量% |
| 純水 | 残量 |

【0192】

反応液F-2

| | |
|---------------|--------|
| 硝酸マグネシウム・六水和物 | 5重量% |
| トリエチレングルコール | |
| モノブチルエーテル | 10重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| トリエタノールアミン | 0.9重量% |
| 純水 | 残量 |

【0193】

反応液F-3

| | |
|---------------|-------|
| 酢酸マグネシウム・四水和物 | 20重量% |
| トリエチレングルコール | |
| モノブチルエーテル | 10重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| 純水 | 残量 |

【0194】

反応液F-4

| | |
|--------------|--------|
| 硝酸カルシウム・四水和物 | 10重量% |
| トリエチレングルコール | |
| モノブチルエーテル | 10重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| トリエタノールアミン | 0.9重量% |
| 純水 | 残量 |

【0195】

反応液F-5

| | |
|--------------|--------|
| 乳酸カルシウム・五水和物 | 2重量% |
| トリエチレングルコール | |
| モノブチルエーテル | 10重量% |
| グリセリン | 20重量% |
| トリエタノールアミン | 0.5重量% |
| 純水 | 残量 |

【0196】

反応液F-6

| | |
|-------------|--------|
| 蟻酸カルシウム・無水物 | 5重量% |
| トリエチレングルコール | |
| モノブチルエーテル | 10重量% |
| グリセリン | 20重量% |
| トリエタノールアミン | 0.9重量% |
| 純水 | 残量 |

【0197】

反応液F-7

| | |
|-----------------|--------|
| 安息香酸マグネシウム・三水和物 | 2重量% |
| トリエチレングルコール | |
| モノブチルエーテル | 10重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| トリエタノールアミン | 0.5重量% |
| 純水 | 残量 |

【0198】

反応液F-8

| | |
|-------------|--------|
| 塩化カルシウム・無水物 | 10重量% |
| トリエチレングルコール | |
| モノブチルエーテル | 10重量% |
| グリセリン | 20重量% |
| トリエタノールアミン | 0.9重量% |
| 純水 | 残量 |

【0199】

反応液F-9

| | |
|---------------|--------|
| 硫酸マグネシウム・七水和物 | 10重量% |
| トリエチレングルコール | |
| モノブチルエーテル | 10重量% |
| グリセリン | 20重量% |
| トリエタノールアミン | 0.9重量% |
| 純水 | 残量 |

【0200】印字評価試験

評価F-1：印字品質（にじみ）

評価は前記評価A-1と同様に行った。ただし、印刷は360dpi（ドット／インチ）の密度で0.11～0.13μg／ドットの吐出量で行った。

【0201】評価F-2：印字品質（OD値）

30 評価は評価F-1で得た印刷物を用い前記評価A-2と同様に行った。

【0202】評価F-3：印刷ムラ

評価は前記評価A-3と同様に行った。

【0203】評価F-4：目詰まり特性

インクジェットプリンタMJ-700V2Cのヘッドに所定のインクを充填し、10分間連続して英数文字を印刷した。その後プリンタを停止し、キャップをせずに40℃、25%Rhの環境下で、1週間～1月間放置した。放置後再び英数文字を印刷し、放置前と同等の印字が得られるまでに要した目詰まり復帰動作の回数を調べた。

◎：0～2回の復帰動作で初期と同等の印刷が可能

○：3～5回の復帰動作で初期と同等の印刷が可能

×：6回以上の復帰動作でも初期と同等の印刷が不可能

【0204】

【表6】

| | 反応液 | 評価1 にじみ | 評価2 OD値 | 評価3 印刷ムラ | 評価4 目詰まり特性 | | |
|--------|-----|------------|------------|-------------|------------|-----|-----|
| | | | | | 1週間 | 2週間 | 1ヵ月 |
| 実施例F-1 | F-1 | ○ | 1.54 | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| F-2 | F-2 | ○ | 1.41 | △ | ◎ | ◎ | ◎ |
| F-3 | F-3 | ○ | 1.55 | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| F-4 | F-4 | ○ | 1.46 | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| F-5 | F-5 | △ | 1.37 | ○ | ◎ | ◎ | ○ |
| F-6 | F-6 | ○ | 1.43 | ○ | ◎ | ◎ | ○ |
| F-7 | F-7 | △ | 1.36 | △ | ◎ | ◎ | ◎ |
| F-8 | F-8 | ○ | 1.55 | ○ | ○ | × | × |
| F-9 | F-9 | ○ | 1.41 | △ | ○ | × | × |

【0205】実施例G

以下の組成の反応液およびインク組成物を次のように調製した。すなわち、いずれも場合も、以下の成分を混合し（但し、インク組成物の場合、顔料については予め分散剤を用いて顔料分散液とした後、他の成分と混合

し）、60℃で1時間加熱撹拌を行った。その後、常温で5μmのメンブランフィルターで組成物を吸引ろ過して、反応液またはインク組成物を得た。

【0206】

反応液G-1

酢酸マグネシウム・四水和物 2重量%
 サーフイノール465 0.8重量%
 (Air Product and Chemicals, Inc. 製)
 ジエチレングリコール 10重量%
 純水 (残量)
 粘度：1.6 mPa・s
 表面張力：29 mN/m

【0207】

反応液G-2

塩化カルシウム・無水物 2重量%
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル 20重量%
 ジエチレングリコール 10重量%
 純水 (残量)
 粘度：3.6 mPa・s
 表面張力：32 mN/m

【0208】

反応液G-3

硝酸カルシウム・四水和物 5重量%
 トリエチレングリコールモノブチルエーテル 10重量%
 サーフイノール465 1重量%
 グリセリン 10重量%
 純水 (残量)
 粘度：2.6 mPa・s
 表面張力：31 mN/m

【0209】

反応液G-4

塩化カルシウム・無水物 2重量%
 グリセリン 35重量%
 1-プロパノール 10重量%

51

52

純水

(残量)

粘 度: 5.8 mPa・s

表面張力: 35 mN/m

【0210】

ブラックインクG-1

C. 1. フードブラック 2

2 重量%

ボンコート 4001

6 重量%

(アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分50%、MFT=5℃、大日本インキ株式会社製)

2-ピロリドン

5 重量%

純水

(残量)

粘 度: 1.6 mPa・s

表面張力: 55 mN/m

【0211】

ブラックインクG-2

カーボンブラック Raven 1080

5 重量%

スチレン-アクリル酸共重合体

1 重量%

(分散剤)

マイクロジェル E-5002

3.5 重量%

(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分29.2%、MFT=約80℃、日本ペイント株式会社製)

スクロース

0.7 重量%

マルチトール

6.3 重量%

グリセリン

10 重量%

2-ピロリドン

2 重量%

エタノール

4 重量%

純水

(残量)

粘 度: 3.6 mPa・s

表面張力: 50 mN/m

【0212】

30

ブラックインクG-3

カーボンブラック Raven 1080

5 重量%

スチレン-アクリル酸共重合体

1 重量%

(分散剤)

マイクロジェル E-5002

3.5 重量%

(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分29.2%、MFT=約80℃、日本ペイント株式会社製)

マルチトール

3 重量%

グリセリン

10 重量%

1-プロパノール

5 重量%

純水

(残量)

粘 度: 2.6 mPa・s

表面張力: 40 mN/m

【0213】

ブラックインクG-4

カーボンブラック Raven 1080

5 重量%

スチレン-アクリル酸共重合体

1 重量%

(分散剤)

マイクロジェル E-5002

3.5 重量%

(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分29.2%、MFT=約80℃、日本ペイント株式会社製)

0℃、日本ペイント株式会社製)

マルチトール

15重量%

グリセリン

10重量%

純水

(残量)

粘度: 5.8 mPa・s

表面張力: 58 mN/m

【0214】印字評価試験

評価G-1: 印字品質 (にじみ)

評価は前記評価A-1と同様に行った。

【0215】評価G-2: 印字品質 (OD値)

評価は前記評価A-2と同様に行った。

【0216】評価G-3: 印刷ムラ

評価は前記評価B-3と同様に行った。

【0217】評価G-4: 耐擦性

評価は前記評価A-4と同様に行った。

【0218】

【表7】

| | 反応液 | ブラックインク | 評価1 にじみ | 評価2 OD値 | 評価3 印刷ムラ | 評価4 耐擦性 |
|--------|-----|---------|------------|------------|-------------|------------|
| 実施例G-1 | G-1 | G-1 | △ | 1.33 | ◎ | ○ |
| G-2 | G-2 | G-2 | ○ | 1.42 | ◎ | ○ |
| G-3 | G-3 | G-3 | ○ | 1.42 | ◎ | ○ |
| G-4 | G-4 | G-4 | ○ | 1.45 | ○ | △ |

20

【0219】実施例H

インクの調製は前記ブラックインクA-1と同様に行っ

た。

ブラックインクH-1

カーボンブラック Raven 1080

5重量%

(コロニヤン・カーボン株式会社製)

スチレン-アクリル酸共重合体

(分散剤)

1重量%

マイクロジェルE-5002

10重量%

(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分

29.2%、MFT=約80℃、日本ペイント株式会社製)

スクロース

0.7重量%

マルチトール

6.3重量%

グリセリン

10重量%

2-ピロリドン

2重量%

エタノール

4重量%

純水

残量

【0220】以下の組成の反応液を、以下の成分を混合し、室温で1時間攪拌を行い、その後室温で5μmのメンブランフィルターで組成物を吸引ろ過して調製した。

【0221】

反応液H-1

硝酸マグネシウム・六水和物

25重量%

(硝酸マグネシウム14.5重量%)

トリエチレングリコール

モノブチルエーテル

10重量%

グリセリン

14.5重量%

純水

残量

【0222】印字評価試験

インクジェットプリンタMJ-700V2C (セイコーエプソン株式会社製)で、以下の各紙に印刷を行った。

50

印刷は、まず反応液H-1を100% dutyで印刷した後、ブラックインクで文字を印刷した。反応液H-1、インクH-1ともに吐出量は0.05~0.07 μg/dot、密度は360 dpiとした。加熱工程は後記の表中にあるように加熱方法および温度を変えて行った。

印刷試験用紙

① Xerox P紙 (ゼロックス株式会社製)

② Ricopy 6200紙 (リコー株式会社製)

③ Xerox 4024紙 (ゼロックス株式会社製)

④ Neenah Bond紙 (キンバリークラーク社製)

⑤ Xerox R紙 (ゼロックス株式会社製・再生紙)

⑥ やまゆり紙（本州製紙株式会社製・再生紙）

【0223】また、加熱温度および加熱方法は次の通りとした。

実施例H-1：150℃のヒートローラ上を10cm/秒で通過させた。

実施例H-2：170℃の温風を吹き付けた。

【0224】以上のようにして得られた印字の耐擦性および印字品質を下記のように評価した。

【0225】また、比較例H-1として、上記ブラックインクのみを印字して、実施例H-1と同様の加熱工程に付して得られた印字を同様に評価した。

【0226】評価H-1：耐擦性試験（耐ラインマーカー性）

ゼブラ社製イエロー水性、蛍光ペン（ZEBRA PE

N2（商標）を用いて、印刷文字を筆圧4.9×10⁵ N/m²で擦り、イエロー部の汚れ具合を調べた。その結果を、次のように評価した。

○：2回擦っても全く汚れが生じない

△：1回擦りまで汚れが生じないが、2回以上で汚れ発生する用紙がある

×：1回擦りで汚れ発生する用紙がある

【0227】評価H-2：印字品質（OD値）

印刷物の反射OD値をMacbeth PCMII（マクベス社製）で測定した。以上の結果は次の表に記載される通りであった。

【0228】

【表8】

| | 反応液 | ブラックインク | 加熱温度 | 評価1 耐擦性 | 評価2 OD値 |
|--------|-----|---------|------|------------|------------|
| 実施例H-1 | H-1 | H-1 | 150℃ | ○ | 1.44 |
| H-2 | H-1 | H-1 | 170℃ | ○ | 1.44 |
| 比較例H-1 | - | H-1 | 150℃ | × | 1.22 |

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物および反応液はインクチューブによって記録ヘッドに供給される。

【図2】記録ヘッドのノズル面の拡大図であって、1bが反応液のノズル面であり、1cがインク組成物のノズル面である。

【図3】図2の記録ヘッドを用いたインクジェット記録を説明する図である。図中で、31は反応液付着領域であり、32は反応液が付着された上にインク組成物が印字された印字領域である。

【図4】本発明による記録ヘッドの別の態様を示す図であって、吐出ノズルが全て横方向に並べて構成されたものである。

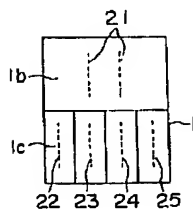
【図5】本発明によるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

【図6】本発明によるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては印字後の記録媒体を加熱するヒータを備えてなる。

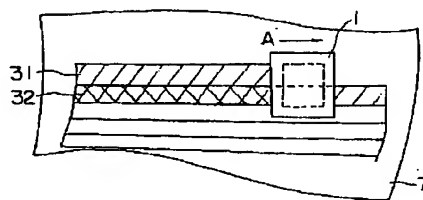
【符号の説明】

- 1 記録ヘッド
- 2 インクタンク
- 3 インクチューブ
- 14 ヒータ
- 21 反応液吐出ノズル
- 22、23、24、25 インク組成物吐出ノズル
- 31 反応液付着領域
- 32 印字領域

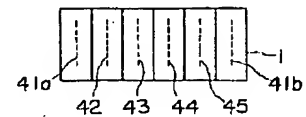
【図2】



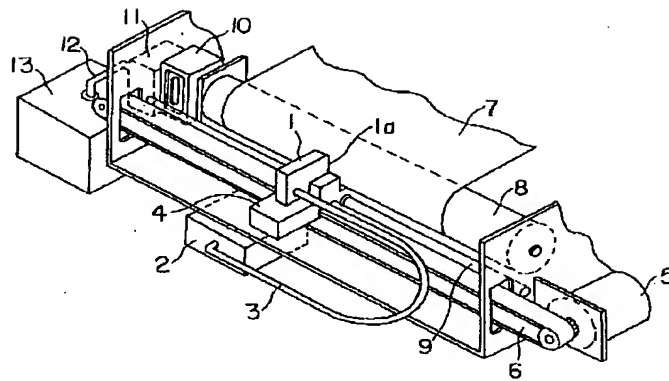
【図3】



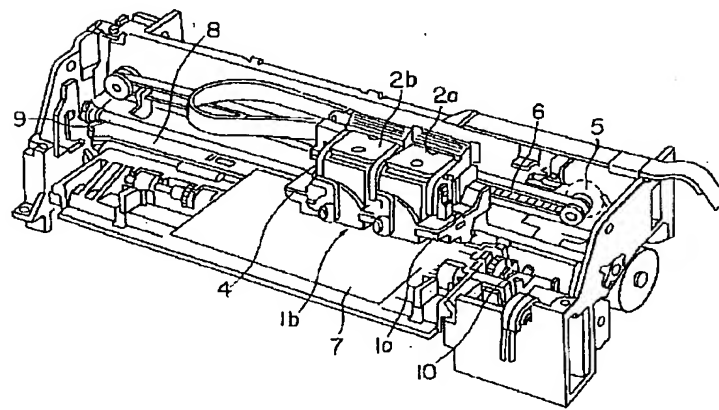
【図4】



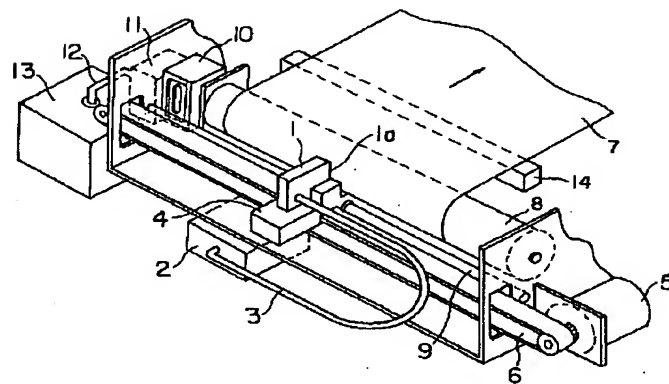
【図1】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平7-191761
(32)優先日 平7(1995)7月27日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願平7-205982
(32)優先日 平7(1995)8月11日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願平7-205984
(32)優先日 平7(1995)8月11日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平7-219046
(32)優先日 平7(1995)8月28日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願平7-313961
(32)優先日 平7(1995)12月1日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(72)発明者 窪田和英
長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内